Русакова Н.П.

Квантовая механика и квантовая химия

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{(x,y,z,t)}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\psi_{(x,y,z,t)}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{(x,y,z,t)}$$

$$\hat{H}\psi=E\psi$$

Лекция № 5

Основные постулаты квантовой механики

Часть вторая

3 курс ХТФ

Повторение: П. 1 (о волновой функции):

- Определение $\Psi(x, y, z, t)$, *Физ смысл* $\Psi(x, y, z, t)$ *и* $|\Psi(x, y, z, t)|^2$.

- **Условия на волновую функцию (5):**

1. Конечнрсть $\Psi(x, y, z, t)$;
2. Квадратично интегрируема на всей области определения $\int|\Psi(x, y, z, t)|^2 dV$;
3. Ψ -однозначная функция координат и времени;
4. Непрерывность $\Psi(x, y, z, t)$;
5. Непрерывность производных Ψ (∂ и ∂^2)

Ортогональность ф-ций кв.мех.

$$\int \psi_i \psi_j dr = 0$$

Условие нормировки

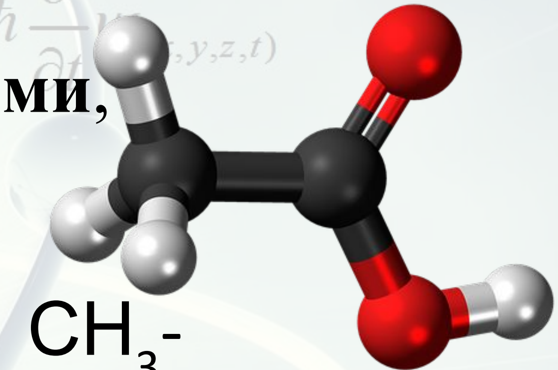
$\int \psi_i \psi_j dr = \delta_{ij}$ символ Кронекера $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, \text{ если } i \neq j \\ 1, \text{ если } i = j \end{cases}$

С-ма собственных функций – полная с-ма функций

ψ может быть **разложена по собственным функциям** ψ_i, **то есть представлена в виде ряда** (разложение по базису)

$$\psi = \sum c\psi_i = c\psi_1 + c\psi_2 + c\psi_3 + \ldots. + c\psi_n$$

???? *Разложение ψ по базису:*



CH_3-COOH

Кв сис-ма **хар-ся своими квант состояниями**, **описываемыми с помощью** $\boldsymbol{\psi}$**.**

Ψ – это спец ф-ции, на кот. определены операторы физ св-в кв систем.

Операторы преобразуют одну $\boldsymbol{\psi}$ **в др** $\boldsymbol{\psi}$. Осн особенность ψ – они не должны значит изменяться.

$\boldsymbol{\Psi_{мол} = \sum \psi_n}$, где $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ – ф-ции сост всех частиц с-мы

$\psi_1 = \psi_e$,- описывает движ-е одного валентного электрона в этом состоянии. В молекуле уксусной кислоты он может в любой момент времени находиться в каждом элементе объё-ма молекулы. И соответственно описываться одной и той же ψ_1 но с разными комплексными множителями $a\psi_1, b\psi_1, \ldots, n\psi_n$

$\boldsymbol{a\psi_1, b\psi_1, \ldots, n\psi_n}$ **составляют базис** (описывают одно и то же кв сост-е)

Повторение: П. 2 (о способе опис-я физ. вел-н):

Каждой физ. вел-не соответствует оператор этой физ. вел-ны.

Свойства:

$$\hat{A}\, c(\psi_1 + \psi_2) = c\hat{A}\psi_1 + c\hat{A}\psi_2,\ при\ \psi_1 \neq \psi_2$$

$$\int \psi_1^{*}(\hat{A}\,\psi_2)dr = \int \psi_2^{*}(\hat{A}\psi_1)dr$$

Собственные значения оператора $\hat{A}$ могут быть :

-невырожденными $\hat{A}_n \rightarrow \psi_n$

-вырожденными $\hat{A}_n \rightarrow \psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n2}, \ldots., \psi_{ns},$

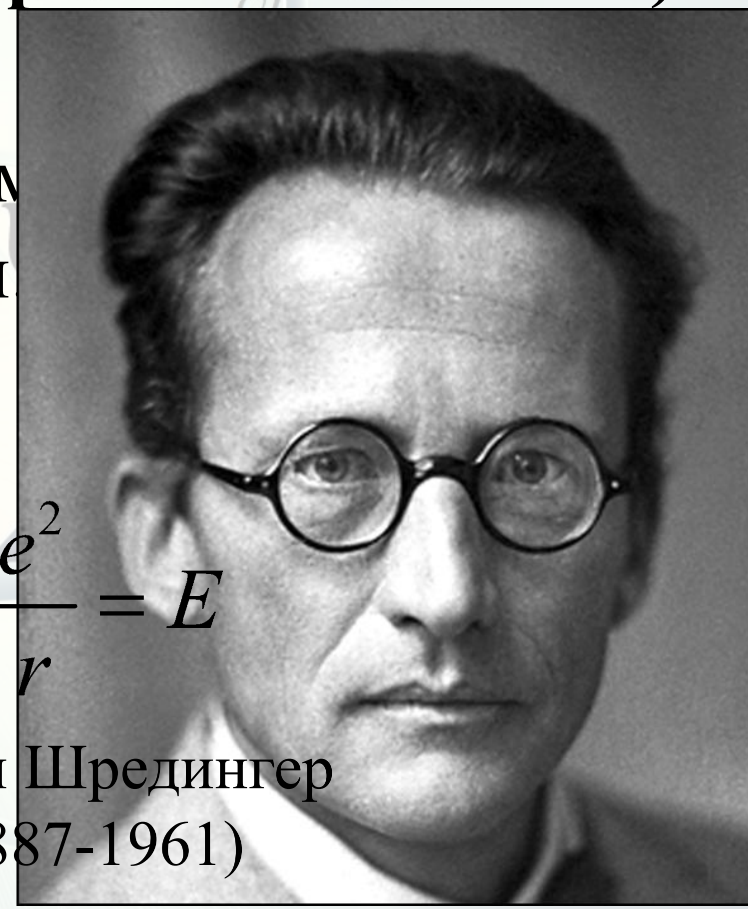
где *s*- кратность вырождения собственного значения

ПОСТУЛАТ №3 **(об основном уравнении кв. мех.):**

Основное уравнение кв. мех. было постулировано Э.Шредингером в 1927 г. Изменение ψ во времени:

$$\boldsymbol{\hat{H}\psi_{(x,y,z,t)} = E\psi_{(x,y,z,t)}}$$

$$\hat{H} \equiv E = T + U = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r} = E$$



Эрвин Шредингер (1887-1961)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\right)\psi_{(x,y,z,t)} = E\psi_{(x,y,z,t)}$$

Функция состояния должна удовлетворять этому уравнению (ур. Шредингера в частных производных):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_{(x,y,z,t)} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\psi_{(x,y,z,t)} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{(x,y,z,t)}$$

В обычных задачах структурной химии и молекулярной физики, при интерпретации реакционной способности и физических свойств молекул важны только стационарные состояния системы (не зависят от t).

Используется стационарное уравнение Шредингера – которое зависит только от координат исследуемой системы.

И ψ – является только функцией координат. $\boldsymbol{\hat{H}\psi = E\psi}$

Это линейное диф. уравнение второго порядка.

ПОСТУЛАТ № 4: *о возможных значениях физ. величин:*

Единственно возможными значениями, кот могут быть получены при измерении динамической переменной –А, являются собственные значения оператора Â операторного уравнения:

$$\hat{A}\psi_i = A\psi_i$$

Измеряем состояние, решаем уравнение Шредингера для кв. частицы – находим вероятность различных результатов для последующего состояния, измеряем и опять решаем. Получаем множественность результатов для одной частицы.

-т.о., необходимо говорить о среднем значении измеряемой величины

ПОСТУЛАТ **5:** ***о среднем значении физ. вел-ны:***

Среднее значение физ вел-ны $<A>$ оператора $\hat{A}$, определённого на множестве ψ удовлетворяет соотношению:

$$<A> \equiv \bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi dV = <\psi \,|\, \hat{A} \,|\, \psi>$$

Среднее значение полной энергии системы в сост. Ψ:

$$<E> \equiv \bar{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi dV = <\psi \,|\, \hat{H} \,|\, \psi>$$

По ограничениям, наложенным на волн. ф-ции в кв мех, все ψ_i (i= 1,2,…, ∞) ортонормированны и образуют полную систему собственных функций оператора $\hat{H}$, т.е.:

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i$$

Это также справедливо для любого оператора, у которого система собственных функций совпадает с системой собственных функций оператора $\hat{H}$:

$$\hat{A}\psi_i = A\psi_i, \text{ где } i = 1, 2, \ldots, \infty$$

$$\bar{A} = <\psi|\hat{A}|\psi> = \sum|c_i|^2 A_i, \text{ где } i = 1, 2, \ldots, \infty$$

$$c_i \rightarrow \sum|c_i|^2 = 1$$

$|c_i|^2$ - это вероятность получения значения A_i, отвечающего собственной ф-ции ψ_i в результате отдельного измерения наблюдаемой величины A

Выводы из 5 постулата:

1. В сост., описываемом ψ, физ. вел-на имеет определённое значение только, если эта ψ является собственной функцией оператора, соответствующего данной физ. вел-не.

2. Если два оператора ($\hat{A}$ и $\hat{H}$) имеют одинаковую систему собственных функций, то они могут одновременно иметь определённые значения (т.е. их можно замерить одновременно с любой наперёд заданной точностью)

Постулат № 6: ***принцип СУПЕРПОЗИЦИИ***

Если система ожет находиться в состояниях, описываемых ψ_1 и ψ_2, то она может находится и в состоянии:

$$\boldsymbol{\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2}$$

где : c_1 и c_2 константы, ψ_1 и ψ_2 – ортонормированы.

$$\boldsymbol{c_i = \int \psi_1^* \psi_2 dV}$$

Т.о., $\boldsymbol{\psi}$ описывает такое сост-е, при котором система находится либо в сост $\boldsymbol{\psi_1}$ с вероятностью $\boldsymbol{c_1^2}$, либо в $\boldsymbol{\psi_2}$ с - $\boldsymbol{c_1^2}$

Если с-ма может находится в нескольких состояниях, то она может находится в любом состоянии, явл. их наложением (суперпозицией): $\psi = \sum c_i \psi_i$, где $\boldsymbol{i = 1, 2, \ldots, \infty}$

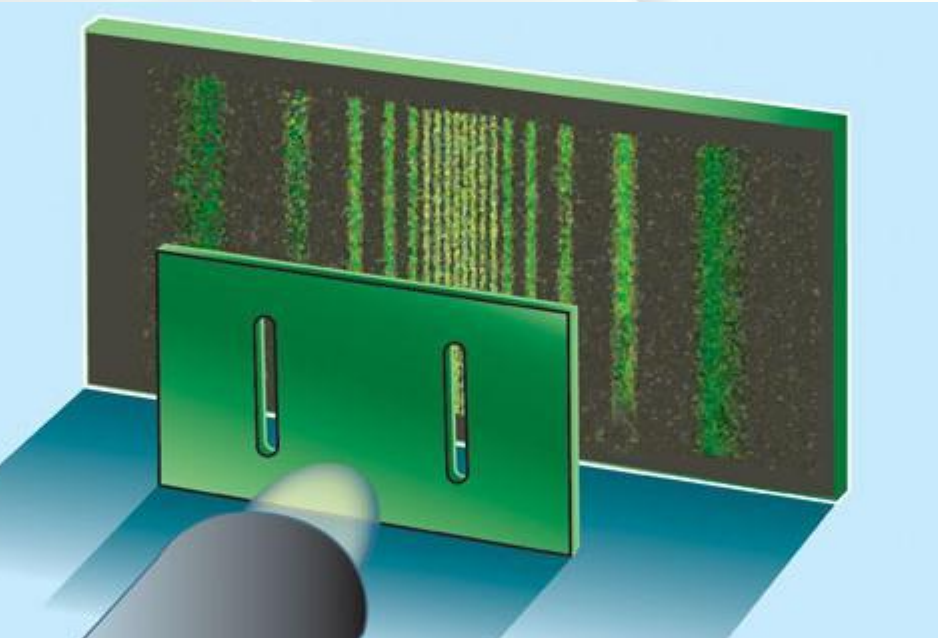
Казалось бы

ё очень

росто

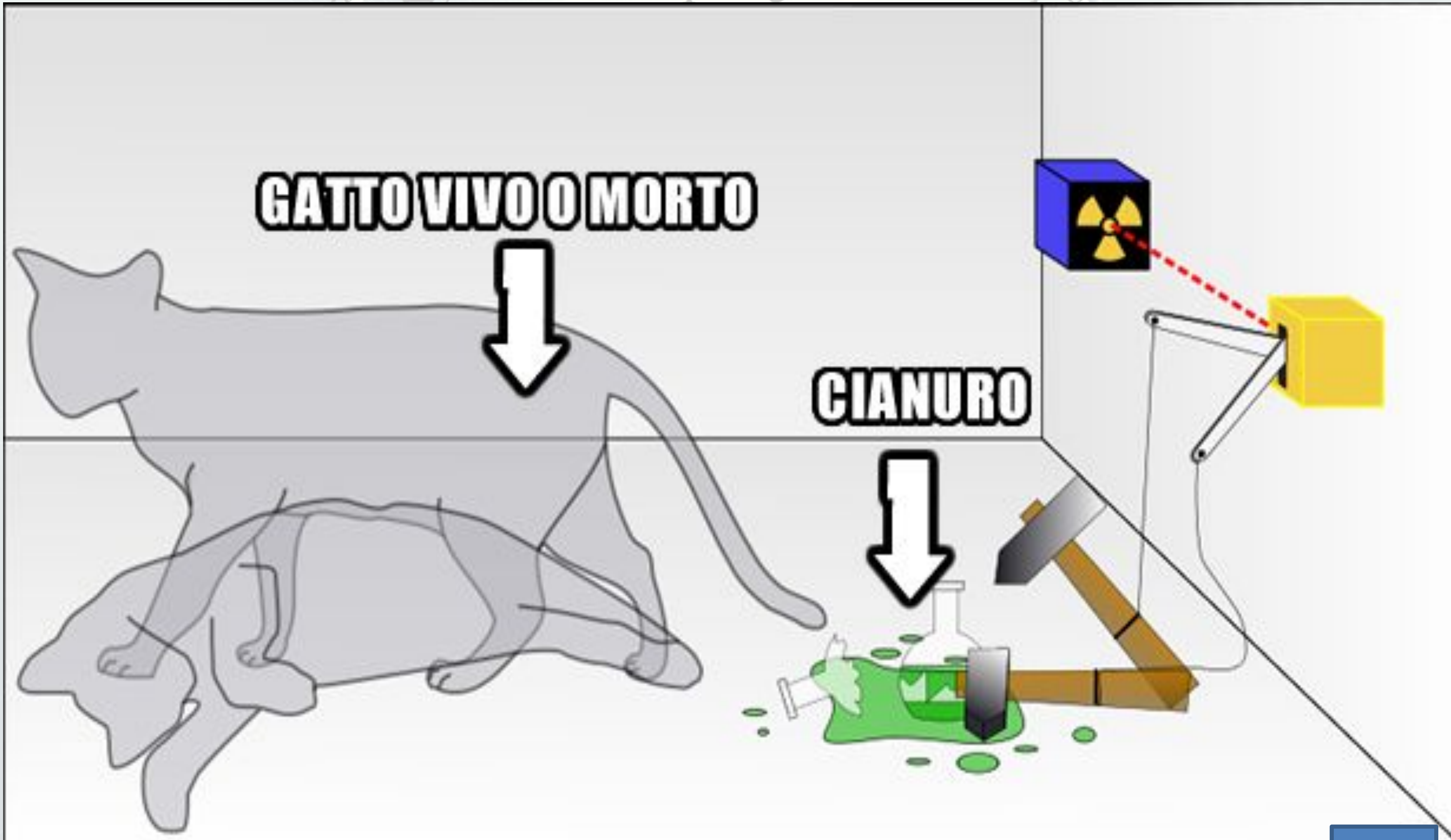
Множественность состояний квантовой системы изменяется в моменты измерений

Во время измерений воздействие измерительных инструментов приводит к тому, что множественность претерпевает когеренцию и в зависимости от метода измерений переходит в одно из когерентных состояний, которое мы и можем зафиксировать. Н.п. дифракция электронов. На одной щели дифракции нет, на двух – есть, попытка отслеживать каждый электроны с пом. фотонов (рассеяние фотонов а электронах) с двумя щелями - отсутствие интерференции



Кот Шредингера, как отражение принципа суперпозиции состояний кв. системы.

Мысленный экспер. Берем кота и сажаем его в ящик. Туда же помещаем колбу с ядовитым газом, радиоактивный атом и счетчик Гейгера. Радиоактивный атом может рас-пасться по истечении периода полураспада, а может не распасться. Если он распадется, счетчик засечет радиацию, механизм разобьет колбу с газом, и кот погибнет. Если нет — останется жив


GATTO VIVO O MORTO
CIANURO

Когерентность состояний

В ходе мысленного эксперимента ни один кот не пострадал!!!

ПОСТУЛАТ № 7: ***<u>о тождественности частиц</u>***

Все одинаковые частицы тождественны. Поэтому электроны – неразличимы (замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально).

Доп. условие, накладываемое на волновую функцию электронов:

-**Волновая функция частиц с полуцелым спином должна быть ассиметрична относительно перестановки координат двух таких частиц:**

- $$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_i, \ldots, q_n) = \psi(q_1, q_i, \ldots, q_2, \ldots, q_n)$$

Спасибо за внимание!

Задание на усвоение

Фамилия, Имя

1. Что представляет собой волновая функция системы?
2. Какие условия накладываются на волновую функцию в кв. мех.
3. Почему в кв. химии используется стационарное уравнение Шредингера?
4. Формулировка принципа суперпозиции кв состояний
5. Принципа тождественности
6. Зачем необходимо среднее значение наблюдаемой величины